

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
A01N 43/78

(45) 공고일자 2000년04월01일

(11) 등록번호 10-0250787

(24) 등록일자 2000년01월07일

(21) 출원번호	10-1993-0001628	(65) 공개번호	특1993-0017491
(22) 출원일자	1993년02월06일	(43) 공개일자	1993년09월20일
(30) 우선권주장	92-23988	1992년02월10일	일본(JP)

(73) 특허권자	다케다 야쿠힌 고교 가부시카가이샤	모리따 가쓰라
(72) 발명자	일본 오사카시 주오구 도쇼마찌 4-1-1 스네미 유타카	일본국 오오사카후 시이따시 스꾸모다이 5쵸메 18방 디74-107고 구사카 다이끼
(74) 대리인	일본국 효고켄 아마가사끼시 오스니시마찌 1쵸메 15방 3고 박해선, 이준구, 조영원	

심사관 : 최규환

(54) 산업적 용도를 위한 살균 조성물

요약

본 발명은 이소티아졸론 화합물, 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염 및 물을 함유하는 산업적 용도용 살균 조성물에 관한 것이다. 살균 조성물 중의 이소티아졸론 화합물은 장기간 동안 안정하게 유지될 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

산업적 용도를 위한 살균 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 안정화된 이소티아졸론 화합물을 함유하는 산업적 용도를 위한 살균 조성물 및 이소티아졸론 화합물을 안정화시키는 방법에 관한 것이다.

종이 펄프 산업 분야의 제지 공정에서 사용하는 물중에, 다양한 산업분야의 순환 냉각수중에, 및 물 페인트, 에나멜 종이 제조를 위한 액체, 라텍스 유액, 텍스타일 유액, 방적 오일, 절단 오일, 인쇄 아교물 및 가죽제조에 사용하는 물중에서는 유해한 미생물의 번식이 용이하여 생산성 및 생성품의 품질을 저하시키고 불쾌한 냄새를 일으키며 작업대기를 악화시킨다. 이 미생물 등의 번식을 억제하고 멸균시키기 위해, 수많은 방부제 또는 살균제를 사용하여 왔다.

이들 산업 생성품 중의 유해한 미생물의 발생을 억제 또는 예방하기 위한 약품의 하나로써, 탁월한 효과를 발휘하는 이소티아졸론 화합물이 공지되어 있다. 그러나, 이 화합물의 유리 형태는 물에서 매우 불안정하고 쉽게 분해되기 때문에 일반적으로 물을 함유하지 않는 유기 용매중의 용액 상태로 저장한다.

유기 용매로서 글리콜계 유기 용매가 일반적으로 사용된다. 그러나, 전술한 유기 용매를 사용하여 용액으로 만든 조성물이 소방법 하에서 "위험물"로 지정되었기 때문에 그의 사용 및 저장에 특별한 주의가 요구되고, 안정하고 통상적인 사용과는 거리가 멀다. 그러나, 그 농도를 감소 시키기 위해 물로 희석한 유기 용매를 사용하면 물에 대한 불안정성 때문에 이소티아졸론 화합물이 유기 용매를 사용하면 물에 대한 불안정성 때문에 이소티아졸론 화합물이 단기간에 분해되어 문제가 되는 침전물을 형성하여 만족하지 못하는 생성품을 수득하게 한다. 그리고, 이소티아졸론 화합물을 글리콜계 유기용매중에 용해시켜 제조한 생성품의 경우에, 산업적 용도를 위한 살균제로서 적절한 농도를 만들기 위해 물로 희석하여 생성품을 사용하면 이소티아졸론 화합물의 분해 또는 단기간내에 화합물의 침전이 야기되는 것과 같은 문제점이 여전히 남는다.

이러한 상황에서, 장기간동안 생성물로서 안정한 이소티아졸론 화합물의 수용성 조성물에 대해 연구하여 왔다. 예를들어, 유럽 특허 공보 EP-A-106562, EP-A-106563, EP-A-109738 및 EP-A-112610 호에서는, 금속염 (MX<sub>n</sub> : M 은 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 구리, 아연, 바륨, 은, 코발트 및 니켈로 부터 선택된 금속 양이온을 표시하고, X 는 염소, 브롬, 요오드, 술페이트, 니트레이트, 니트라이드, 아세테이트, 클로라이드, 퍼클로레이트, 비술페이트, 비카르보네이트, 옥살레이트, 말레이트, p-톨루엔술포네이트, 카르보네이트 및 포스페이트로 부터 선택된 음이온을 나타내고, n 은 음이온 X 가 양이온 M 의 원자수를 만족시키는 정수를 나타낸다) 을 사용한 그의 수용액내의 이소티아졸론 화합물의 안정화에 대해 기재하고 있다. 그러나, 이들 중에서 일반적으로 사용되는 화합물, 예를들어 마그네슘 술페이트 또는 마그네슘 클로라이드로 안정화시킨 이소티아졸론 화합물의 수용액은 때때로 목적 물질내에 흐림 또는 침전이 생겨 거의 바람직한 물질로 간주할 수 없다. 특히, 음이온 중합체 (즉, 라텍스 유액)의

수성 현탁액에 상기와 같은 금속염을 가하는 경우에, 금속염 즉, 마그네슘이 공존하기 때문에 현탁액이 불안정해져서 응집물이 형성되거나 또는 분산상태가 붕괴되어 분산액의 품질에 치명적인 문제가 발생하므로 이 혼합물을 만족할만한 생성물로 거의 간주하기 어렵다. 전술한 이외의 통상적 금속염은 안정화제로서 거의 만족할만한 효과를 가지지 않고 마그네슘염 등과 같은 유사한 단점을 지니므로 만족할만한 생성물을 제공하는 물질로 간주되지 않는다.

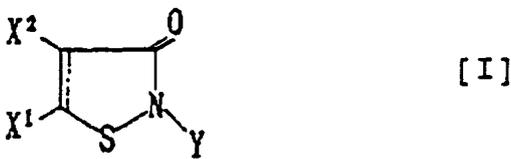
전술한 것과 같이, 장기간 안정하게 저장할 수 있고, 조작이 쉽고 탁월한 살균 효과를 보이고, 예를 들어 음이온 중합체의 수성 현탁액에 대해 바람직하지 않은 효과를 가지지 않는 산업적 용도를 위한 이소티아졸론 화합물 함유 살균 조성물이 발견되지 않았다. 따라서, 전술한 단점을 극복할 수 있는 조성물의 출현이 요망되어 왔다.

본 발명자들은 이소티아졸론 화합물의 수용액의 안정화에 대해 광범위한 연구를 행하였다. 본 발명자들은 소량의 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염을 상기의 수용액에 공존시킴으로써, 이소티아졸론 화합물의 안정성이 예측하지 못한 정도로 증가하고, 심지어 안정화 된 수용액을 음이온 중합체의 수성 현탁액에 가해도 응집물의 형성 또는 분산 상태의 붕괴와 같은 바람직하지 못한 효과가 관측되지 않고, 조작이 간단하고 편리하며, 탁월한 살균성 또는 미생물 억제 효과를 보임을 발견하였다. 이 발견을 기초로하여 본 발명이 완성되었다.

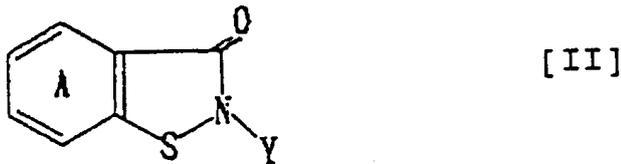
보다 구체적으로, 본 발명은 (1) 내지 (18)에 관한 것이다.

(1) 이소티아졸론 화합물, 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염 및 물을 함유하는 산업적 용도를 위한 살균 조성물,

(2) 이소티아졸론 화합물이 하기 일반식 (I) 또는 하기 일반식 (II)의 화합물인(1)에서 전술한 조성물:



(상기식에서, Y는 수소원자 또는 임의로 치환된 탄화수소기를 표시하고; X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 수소원자, 할로겐원자 또는 알킬기를 나타낸다.)



(상기식에서, Y는 전술한 것과 동일한 의미를 가지며, 고리 A는 임의로 치환된 벤젠 고리를 나타낸다.)

(3) 임의로 치환된 탄화수소기가 (i) C<sub>1~10</sub> 알킬기, (ii) C<sub>2~6</sub> 알케닐기, (iii) C<sub>2~6</sub> 알키닐기, (iv) C<sub>3~10</sub> 시클로알킬기 또는 (v) C<sub>6~14</sub> 아릴기이고, 이들 각각은 히드록실기, 할로겐원자, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, C<sub>1~4</sub> 알콕시기, C<sub>6~10</sub> 아릴콕시기, C<sub>1~4</sub> 알킬티오기 및 C<sub>6~10</sub> 아릴티오기로 구성된 군으로 부터 선택된 1 내지 5개의 치환체로 치환될 수 있는 (2)에서 기재한 조성물,

(4) 알킬기가 C<sub>1~6</sub> 알킬기 (2)에서 기재한 조성물,

(5) 임의로 치환된 벤젠 고리가 히드록실기, 할로겐원자, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, C<sub>1~4</sub> 알킬기 및 C<sub>1~4</sub> 알콕시기로 구성되는 군으로 부터 선택된 1 내지 4개의 치환체로 치환될 수도 있는 벤젠을 표시하는 (2)에서 기재한 조성물,

(6) 이소티아졸론 화합물이 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 및/또는 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온인 (1)에서 기재한 조성물,

(7) 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 대 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온의 중량 비율이 1 : 5 내지 20인 (6)에서 기재한 조성물,

(8) 알칼리 금속염이 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 루비듐 염인 (1)에서 기재한 조성물,

(9) 브롬산의 알칼리 금속염이 포타슘 브로메이트인 (1)에서 기재한 조성물,

(10) 수용성 글리콜계 용매를 함유하는 (1)에서 기재한 조성물,

(11) 수용성 글리콜계 용매가 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜인 (10)에서 기재한 조성물,

(12) 이소티아졸론 화합물 대 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염의 중량비가 1 : 0.02 내지 0.5인 (1)에서 기재한 조성물,

(13) 이소티아졸론 화합물 대 물의 중량비가 1 : 5 내지 30인 (1)에서 기재한 조성물,

(14) 물 대 수용성 글리콜계 용매의 중량비가 1 : 0.1 내지 10인 (10)에서 기재한 조성물,

(15) 0.1 내지 10 중량%의 이소티아졸론 화합물을 함유하는 (1)에서 기재한 조성물,

(16) 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 포타슘브로메이트, 물 및 에틸렌 글리콜을 함유하는 (1)에서 기재한 조성물,

(17) 라텍스 유액에 대한 살균 조성물인 (1)에서 기재한 조성물,

(18) 이소티아졸론 화합물, 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염 및 물을 혼합하는 것을 포함하는 이소티아졸론 화합물을 안정화시키는 방법.

일반식 (I) 및 (II)로 표시한 이소티아졸론 화합물에서, Y는 수소원자 또는 임의로 치환된 탄화수소기를 표시한다. Y로 표시한 탄화수소기로서 예를들어, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 시클로알킬기 및 아릴기, 바람직하기로는 알킬기 및 시클로알킬기, 더욱 바람직하기로는 알킬기를 사용한다.

Y로 표시한 알킬기로서, C<sub>1~10</sub> 알킬기, 예를들어 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, s-옥틸, t-옥틸, 노닐 및 데실, 바람직하기로는 C<sub>1~3</sub> 알킬기 즉, 메틸 및 에틸 및 C<sub>7~9</sub> 알킬기 즉, 옥틸 및 t-옥틸, 보다 바람직하기로는 C<sub>1~3</sub> 알킬기 즉, 메틸 및 에틸을 사용한다.

Y로 표시한 알케닐기로서, C<sub>2~6</sub> 알케닐기, 예를들어 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐 및 2-메틸-1-프로페닐, 바람직하기로는 C<sub>2~4</sub> 알케닐기 즉, 비닐 및 알릴을 사용한다.

Y로 표시한 알킬닐기로서, C<sub>2~6</sub> 알킬닐기, 예를들어 에틸닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 부틸닐 및 펜틸닐, 바람직하기로는 C<sub>2~4</sub> 알킬닐기 즉, 에틸닐 및 프로피닐을 사용한다.

Y로 표시한 시클로알킬기로서, C<sub>3~10</sub> 시클로알킬기, 예를들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸; 바람직하기로는 C<sub>5~7</sub> 시클로알킬기 즉, 시클로펜틸 및 시클로헥실을 사용한다.

Y로 표시한 아릴기로서, C<sub>6~14</sub> 아릴기, 예를들어 페닐, 나프틸, 안트릴 및 펜안트릴, 바람직하기로는 C<sub>6~10</sub> 아릴기 즉, 페닐을 사용한다.

Y로 표시한 임의로 치환된 탄화수소기의 치환체로서, 예를들어 히드록실기, 할로겐원자 (즉, 염소, 불소, 브롬 및 요오드), 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 알콕시기 (C<sub>1~4</sub> 알콕시기 즉, 메톡시 및 에톡시), C<sub>6~10</sub> 아릴옥시기 (즉, 페녹시기), 알킬티오기 (C<sub>1~4</sub> 알킬티오기 즉, 메틸티오 및 에틸티오) 및 C<sub>6~10</sub> 아릴티오기 (즉, 페닐티오기); 바람직하기로는 예를들어, 할로겐원자 및 C<sub>1~4</sub> 알콕시기를 들 수 있다. 이 치환체들은 같거나 다른 1 내지 5개의 치환체, 바람직하기로는 1 내지 3개의 치환체를 가질 수도 있다. Y의 바람직한 예로는 메틸 및 옥틸, 더욱 바람직하기로는 메틸을 포함한다.

전술한 일반식 (I)로 표시한 이소티아졸론 화합물에서 X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 수소원자, 할로겐원자 또는 알킬기를 나타낸다.

X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>로 표시한 할로겐 원자로서, 예를들어 불소, 염소, 브롬 및 요오드; 바람직하기로는 염소를 사용한다.

X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>로 표시한 알킬기로서, C<sub>1~6</sub> 알킬기, 예를들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸 및 펜틸; 바람직하기로는 C<sub>1~4</sub> 알킬기 즉, 메틸, 에틸 및 프로필을 사용한다. 그리고, X<sup>1</sup>의 바람직한 예로서 수소원자 및 염소; 더욱 바람직하기로는 염소를 사용하고, X<sup>2</sup>의 바람직한 예로서 수소원자 및 염소; 더욱 바람직하기로는 수소원자를 사용한다.

전술한 일반식 (III)로 표시한 이소티아졸론 화합물에서, 고리 A는 임의로 치환된 벤젠고리를 나타낸다. A로 표시한 벤젠 고리의 치환체의 예로는 히드록실기, 할로겐원자 (즉, 염소, 불소, 브롬 및 요오드), 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 알킬기 (C<sub>1~4</sub> 알킬기 즉, 메틸, 에틸, 프로필) 및 알콕시기 (C<sub>1~4</sub> 알콕시기 즉, 메톡시 및 에톡시); 바람직하기로는 예를들어, 할로겐원자 및 C<sub>1~4</sub> 알킬기를 포함한다. 이들 치환체는 같거나 다를 수 있고 그 수는 1 내지 4; 바람직하기로는 1 내지 2 이다.

일반식 (I) 및 (II)의 이소티아졸론 화합물의 특정예로는 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-에틸-4-이소티아졸린-3-온, 4,5-디클로로-2-시클로헥실-4-이소티아졸린-3-온, 5-클로로-2-에틸-4-이소티아졸린-3-온, 5-클로로-2-t-옥틸-4-이소티아졸린-3-온 및 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 포함하고, 바람직하기로는 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온 및 1,2-벤조이소티아졸린-3-온, 더욱 바람직하기로는 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 및 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온을 들 수 있다. 이들 화합물은 적절한 혼합물로 사용할 수 있다.

이 이소티아졸론 화합물은 예를들어 미합중국 특허 제 USP 3,761,488, USP 3,849,430, USP 3,870,795, USP 4,067,878, USP 4,150,026, USP 4,241,214, USP 3,517,022, USP 3,065,123, USP 3,761,489 및 USP 3,849,430호에서 기재한 방법, 또는 그와 유사한 방법으로 제조할 수 있다.

브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염의 알칼리금속으로서, 예를들어 리튬, 나트륨, 칼륨 및 루비듐; 바람직하기로는 나트륨 및 칼륨을 들 수 있다.

브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염의 특정예로 브로메이트 및 요오데이트, 예를들어 포타슘 브로메이트, 소듐 브로메이트, 포타슘 요오데이트 및 소듐 요오데이트; 바람직하기로는, 예를들어 포타슘 브로메이트를 들 수 있다. 이들을 수용액으로 사용하는 경우에, 적절한 용매를 여기에 첨가할 수 있다. 용매의

예로서, 수용성 글리콜 용매, 예를들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜, 바람직하기로는 에틸렌 글리콜을 사용한다.

부수적으로, 본 발명에서 출발물질로서 사용하는 이소티아졸론 화합물 및 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염은 중간체 또는 이 물질들의 제조공정에서 완전히 제거할 수 없는 다른 불순물을 함유할 수 있다.

본 발명의 살균 조성물의 이소티아졸론 화합물의 농도는 0.1 내지 10 중량 %, 바람직하기로는 1 내지 7 중량 % 이다.

본 발명에서 이소티아졸론 화합물 및 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염의 중량비는 예를들어 사용된 물의 부피에 따라 다르나, 일반적으로 1 : 0.01 내지 1 (100 : 1 내지 1:1), 바람직하기로는 1 : 0.02 내지 0.5 (50:1 내지 2:1)이다.

본 발명의 이소티아졸론 화합물 및 물의 중량비는 1:1 내지 100; 바람직하기로는 1:3 내지 80, 더욱 바람직하기로는 1:5 내지 30 이다.

본 발명의 산업적 용도용 살균 조성물은 이소티아졸론 화합물을 브롬산 또는 요오드산의 알칼리금속 및 물과 혼합하여 제조한다. 임의의 순서대로 혼합할 수 있으나, 물을 이소티아졸론 화합물과 혼합하기 전에 이들중 하나 또는 둘을 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속 염과 혼합하는 것이 바람직하다. 통상의 수단으로 혼합을 수행할 수 있다.

본 발명의 산업적 용도용 살균 조성물은 목적하는바에 바람직하지 못한 효과를 주지 않는 유기 용매가 포함되도록 하면서 제조할 수 있다. 사용되는 용매의 예로는 알코올 (메틸 알코올, 에틸 알코올 등), 케톤 (즉, 아세톤), 에테르 (디옥산, 테트라히드로푸란, 셀로솔브 등), 할로겐화된 탄화수소 (즉, 클로로포름), 산아미드 (즉, 디메틸포름아미드), 니트릴 (즉, 아세토니트릴) 또는 글리콜 (즉, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜타디올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 트리프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르와 같은 폴리올계 또는 폴리에테르계 액체 화합물)을 포함한다. 이들중, 바람직한 유기 용매의 예로는 글리콜, 보다 바람직하기로는 수용성 글리콜, 특히 바람직하기로는 예를들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 1,4-부탄디올과 같은 C<sub>2~6</sub> 알킬렌 글리콜, 더욱 바람직하기로는 에틸렌 글리콜을 들 수 있다.

물 및 사용하는 유기 용매의 중량비는 유기 용매의 종류에 따라 다양하나, 일반적으로 1:0.1 내지 10 (0.1:1 내지 10:1); 바람직하기로는 1:0.2 내지 5 (0.2:1 내지 5:1)이다. 보다 구체적으로, 물과 에틸렌 글리콜의 중량비는 1:0.2 내지 5 (0.2 내지 5:1); 바람직하기로는 1:1/3 내지 4 (0.25:1 내지 3:1); 더욱 바람직하기로는 1:0.5 내지 2 (0.5:1 내지 2:1)이다.

본 발명의 산업적 용도용 살균 조성물은 목적물을 수득할 수 있는한, 산업적 용도용 살균 조성물의 제조에서 일반적으로 사용되는 임의의 다른 첨가물 (즉, 살균제, 살충제 및 향료)를 함유할 수 있다.

본 발명의 산업적 용도용 살균 조성물은 주제 및 목적에 따라 다르나, 적절한 통상의 방법, 예를들어 적가, 간헐적인 첨가, 도포, 분무 또는 침지로 사용할 수 있고, 일반적으로 본 발명의 조성물을 시험하는 물 함유 조성물에 통합함으로써, 효과 성분의 최종 농도는 약 10 내지 5000ppm, 바람직하기로는 50 내지 1000ppm 일 수 있다. 예를들어 라텍스의 경우에, 효과 성분의 최종 농도가 5 내지 500ppm의 범위가 되도록 본 발명의 조성물을 가하는 것이 바람직하다.

일반적인 살균제의 조성물과 유사한 목적으로 본 발명의 산업적 용도를 위한 살균 조성물을 사용할 수 있는 한편, 제지공정에서의 백수 (white water), 합성 중합체 유액, 안료, 페인트, 인쇄판의 처리 액체, 접착제, 냉각수, 잉크, 절단 오일, 화장품, 부직포, 방적오일, 가죽 등; 더욱 바람직하기로는 합성 중합체 유액, 물 페인트, 방적 오일, 절단 오일 등에 바람직하게 사용된다. 무엇보다도, 합성 중합체 유액의 제조용으로 사용하는 것이 바람직한 효과를 나타낼 수 있다.

하기의 실시예 및 시험예는 본 발명을 보다 구체적으로 상술하나, 그 기재가 본 발명의 취지에 벗어나지 않는 한 본 발명은 이 실시예에 의해 제한되지 않는다.

#### [실시예 1]

20g의 물에 0.1g의 포타슘 브로메이트를 용해시킨다. 이 용액에 39.9g의 에틸렌 글리콜 및 40g의 MITs 용액 (중량비 1.1 중량 % : 10.9 중량 %의 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온내의 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온의 용액)을 가한다. 혼합물을 충분히 혼합하여 100g의 생성물을 수득한다.

#### [실시예 2 내지 15]

실시예 1과 실질적으로 동일한 방법으로 하기의 표 1에 기재한 조성 (중량 %)을 갖는 생성물을 제조한다.

[표 1]

실시에 번호	2	3	4	5	6	7	8	9
포타슘 브로메이트	0.2	0.3	0.6	1.0	0.1	0.2	0.3	0.6
물	20.0	20.0	20.0	20.0	40.0	40.0	40.0	40.0
에틸렌 글리콜	39.8	39.7	39.4	59.0	19.8	19.8	19.7	19.4
MITs 용액	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0

실시에 번호	10	11	12	13	14	15
포타슘 브로메이트	1.0	0.1	0.2	0.3	0.6	1.0
물	40.0	59.0	59.8	59.7	59.4	59.0
에틸렌 글리콜	19.0	0	0	0	0	0
MITs 용액	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0

[실시에 16]

47g의 증류수에 3g의 포타슘 브로메이트를 용해시킨다. 이 용액에 400g의 MITs 용액을 가하고 충분히 혼합한다. 이 용액에 550g의 증류수를 가하고 혼합하여 1000g의 생성물을 수득한다.

[실시에 17]

47g의 증류수에 3g의 포타슘 브로메이트를 용해시킨다. 이 용액에 450g의 MITs 용액을 가하고 충분히 혼합한다. 이 용액에 500g을 가하고 혼합하여 1000g의 생성물을 수득한다.

[실시에 18]

47g의 증류수에 3g의 포타슘 브로메이트를 용해시킨다. 이 용액에 500g의 MITs 용액을 가하고 충분히 혼합한다. 이 용액에 450g을 가하고 혼합하여 1000g의 생성물을 수득한다.

[참고예 1]

20g의 물에 40g의 에틸렌 글리콜 및 40g의 MITs 용액을 가하고, 혼합물을 충분히 혼합하여 100g의 생성물을 수득한다.

[참고예 2 및 3]

참고예 1과 실질적으로 동일한 방법으로, 하기의 표 2에 기재한 조성 (중량 %)을 갖는 생성물을 제조한다.

[표 2]

참고예 번호	1	2	3
물	20.0	40.0	60.0
에틸렌 글리콜	40.0	20.0	0
MITs 용액	40.0	40.0	40.0

[시험예 1]

방법 : 전술한 실시예 및 참고예에서 수득한 각각의 생성물을 유리 용기에 넣고 용기를 단단히 밀봉한다. 이 용기를 50℃의 항온실내에 정치한다. 삼주일 후에, 육안으로 외관을 관측하고, 동시에 이소티아졸론 화합물의 잔류율 (중량 %)을 크로마토그래피로 결정한다. 외관 변화를 흐림 또는 침전물이 관측되지 않는 용기에 대해 0로 표시하고 흐림 또는 침전물이 관측되는 용기에 대해 X로 표시한다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

실시에 번호	1	2	3	4	5	6	7	8
잔류율 (%)	92.5	97.5	96.9	97.0	96.7	93.5	100.1	98.7
외관	0	0	0	0	0	0	0	0

실시에 번호	9	10	11	12	13	14	15
잔류율 (%)	98.7	95.7	93.7	96.8	97.3	98.0	97.7
외관	0	0	0	0	0	0	0

참고예 번호	1	2	3
잔류율 (%)	0	0	0
외관	X	X	X

표 3에 나타난 결과로부터, 실시예 1 내지 15에서 기재한 것과 같이 포타슘 브로메이트를 함유하는 본 발명의 전형적인 산업적 용도용 살균 조성물은 50℃에서 3주간 유지하였을때, 효과 성분의 잔류율이 높고 흐림 또는 침전물이 관측되지 않는 현저하게 안정한 생성물인 반면, 포타슘 브로메이트를 함유하지 않는 참고예의 공지의 생성물은 매우 불안정함을 알 수 있다.

[시험예 2]

40g의 물에 하기의 시험 화합물 A 내지 H 각 1g을 용해시키고, 여기에 19g의 에틸렌 글리콜 및 40g의 MITs 용액을 가하고, 혼합물을 충분히 혼합하여 100g의 생성물을 수득한다.

A : KBr, B : KBrO<sub>3</sub>, C : NaBrO<sub>3</sub>, D : KIO<sub>3</sub>, E : NaIO<sub>3</sub>,

F : KIO<sub>4</sub>, G : NaClO<sub>3</sub>, H : NaClO<sub>4</sub>

방법 : 이 생성물 각각을 유리 용기에 넣고 용기를 단단히 밀봉한다. 이 용기를 60℃의 항온실에 정치한다. 일주일 후, 육안으로 외관을 관측한다. 흐림 또는 침전물이 관측되지 않는 생성물은 0로 표시하고, 안개상 또는 침전물이 관측되는 생성물은 X로 표시한다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	시험 조성물							
	A	B	C	D	E	F	G	H
외관	X	0	0	0	0	X	X	X

표 4에 나타난 결과로부터, B 내지 E에서 나타난 것과 같이 브롬산의 칼륨 또는 나트륨염 또는 요오드산의 칼륨 또는 나트륨염을 함유하는 본 발명의 전형적인 산업적 용도용 살균 조성물은 60℃에서 일주일간 유지시켰을때 흐림 또는 침전물이 관측되지 않는 현저하게 안정한 생성물인 반면, A 및 F 내지 H에서 나타난 것과 같이, 포타슘 브로마이드, 포타슘 퍼요오데이트, 소듐 클로레이트 또는 소듐 퍼클로레이트와 같은 유사한 알칼리 금속염을 함유하는 종래의 생성물은 불안정하며, 본 발명의 안정화 효과는 예측하지 못한 것임을 알 수 있다.

[사용예]

라텍스 유액에 실시예 18에서 수득한 생성물을 750ppm 농도로 가한다. 라텍스 유액을 33℃의 항온실에서 유지시키면서 일주일마다 라텍스 유액 1g당 부식 라텍스로 부터 수득한 미생물 10<sup>6</sup> 마리를 첨가한다. 56일 후, 유액내에 한마리의 생존 미생물도 검출되지 않았다.

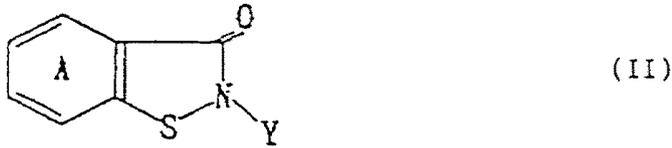
## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

이소티아졸론 화합물, 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염 및 물을 함유함을 특징으로하는 산업적 용도용 살균 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 이소티아졸론 화합물이 하기 일반식 (I)의 화합물 또는 하기 일반식 (II)의 화합물인 조성물:



(상기식에서, Y는 수소원자 또는 임의로 치환된 탄화수소기를 나타내고; X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 수소원자, 할로겐원자 또는 알킬기를 나타내고, 고리 A는 임의로 치환된 벤젠을 나타낸다.)

### 청구항 3

제2항에 있어서, 임의로 치환된 탄화수소기가 (i) C<sub>1~10</sub> 알킬기, (ii) C<sub>2~6</sub> 알케닐기, (iii) C<sub>2~6</sub> 알키닐기, (iv) C<sub>3~10</sub> 시클로알킬기 또는 (v) C<sub>6~14</sub> 아릴기이고, 이들 각각은 히드록실기, 할로겐원자, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, C<sub>1~4</sub> 알콕시기, C<sub>6~10</sub> 아릴옥시기, C<sub>1~4</sub> 알킬티오기 및 C<sub>6~10</sub> 아릴티오기로 구성된 군으로부터 선택된 1 내지 5개의 치환체로 치환될 수 있는 조성물.

### 청구항 4

제2항에 있어서, 알킬기가 C<sub>1~6</sub> 알킬기인 조성물.

### 청구항 5

제2항에 있어서, 임의로 치환된 벤젠이 히드록실기, 할로겐원자, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, C<sub>1~4</sub> 알킬기 및 C<sub>1~4</sub> 알콕시기로 구성된 군으로부터 선택한 1 내지 4개의 치환체로 치환될 수 있는 벤젠을 나타내는 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 이소티아졸론 화합물이 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 및/또는 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온인 조성물.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 대 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온의 중량비가 1:5 내지 20인 조성물.

### 청구항 8

(정정) 제1항에 있어서, 알칼리 금속염이 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 루비듐 염인 조성물.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 브롬산의 알칼리 금속염이 포타슘 브로메이트인 조성물.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 수용성 글리콜계 용매를 함유하는 조성물.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 수용성 글리콜계 용매가 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜인 조성물.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 이소티아졸론 화합물 대 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염의 중량비가 1:0.02 내지 0.5인 조성물.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 이소티아졸론 화합물 대 물의 중량비가 1:5 내지 30인 조성물.

### 청구항 14

제10항에 있어서, 물 대 수용성 글리콜계 용매의 중량비가 1:0.1 내지 10인 조성물.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 이소티아졸론 화합물 0.1 내지 10 중량 % 를 함유하는 조성물.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 포타슘 브로메이트, 물 및 에틸렌 글리콜을 함유하는 조성물.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 라텍스 유액용 살균 조성물인 조성물.

**청구항 18**

이소티아졸론 화합물, 브롬산 또는 요오드산의 알칼리 금속염 및 물을 혼합하는 것을 포함함을 특징으로 하는 이소티아졸론 화합물의 안정화방법.